

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

C01B 31/02, B01J 19/08

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/55396

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

10. Dezember 1998 (10.12.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/03399

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Juni 1998 (05.06.98)

(30) Prioritätsdaten:

97/07011

6. Juni 1997 (06.06.97)

FR

(71)(72) Anmelder und Erfinder: SCHWOB, Yvan [FR/FR]; Villa Melite, 14, allée du Parc St.-Jean, F-06400 Cannes (FR).

(74) Anwälte: WEINHOLD, Peter usw.; Winter Brandl & Partner, Alois-Steinecker-Strasse 22, D-85354 Freising (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING FULLERENES

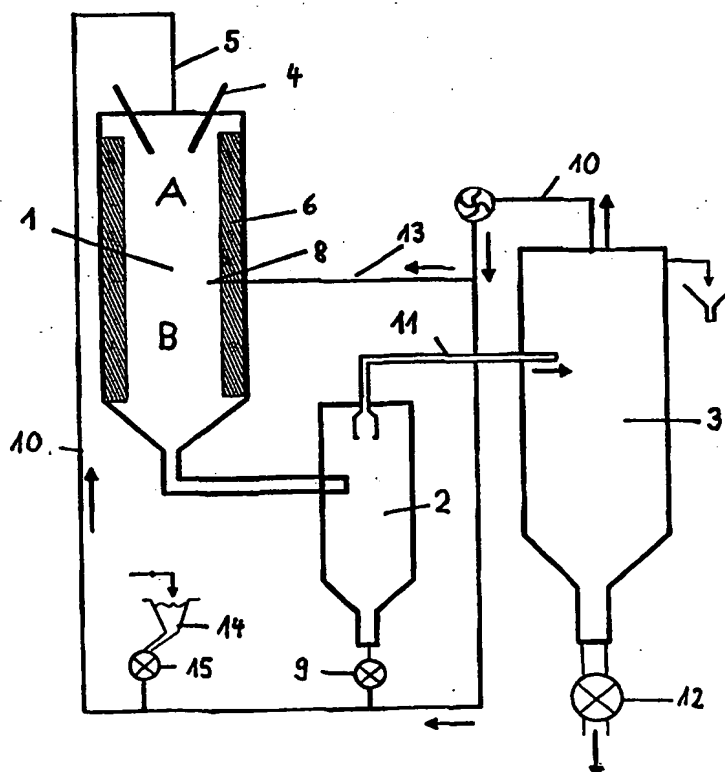
(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON FULLERENEN

(57) Abstract

The invention relates to a method and a device for the continuous production of carbon black with a high fullerene content. The device essentially consists of a plasma reactor (1), a downstream heat separator (2) to separate the non-liquid constituents and a cold separator (3) attached thereto.

(57) Zusammenfassung

Es wird eine neue Vorrichtung und ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Rußen mit hohem Fullerenanteil beschrieben. Die Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem Plasmareaktor (1), einem nachgeschalteten Warmabscheider (2) zur Abscheidung von nicht flüchtigen Bestandteilen und einem daran anschließenden Kaltabscheider (3).



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsham	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
ER	Äthiopien						

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Fullerenen

Die Erfindung beinhaltet eine Vorrichtung und ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Russen mit hohem Anteil an Fullerenen.

Unter Fullerenen werden im nachfolgenden molekulare, chemisch einheitliche und stabile Fullerene verstanden. Als Vertreter dieser Gruppe Fullerene seien Fulleren C_{60} , C_{70} oder C_{84} genannt. Diese Fullerene sind in der Regel löslich in aromatischen Lösungsmitteln. Besonders bevorzugtes Fulleren ist das Fulleren C_{60} .

Zur Herstellung von fullerenhaltigen Russen sind zahlreiche Verfahren bekannt. Die bisher erreichbare Konzentration an Fulleren in den erhaltenen Russen sind allerdings bescheiden, so dass eine Reindarstellung von Fullerenen nur mit sehr grossem Aufwand möglich ist. Durch den damit verbunden sehr hohen Preis der reinen Fullerene sind interessante Anwendungen auf verschiedenen Gebieten der Technik aus ökonomischen Gründen von vornherein nicht denkbar.

Beispielsweise sei auf die US-A 5,227,038 hingewiesen, worin eine Laboratoriumsvorrichtung beschrieben ist, die es ermöglicht, durch Einwirkung eines Lichtbogens zwischen als Rohstoff dienenden Kohleelektroden auf diskontinuierliche Weise einige Gramm Fullerene herzustellen. Abgesehen davon, dass die produzierten Mengen winzig sind, ist die Konzentration an Fulleren C_{60} in den abgeschiedenen Kohlenstoffrussen selbst sehr gering und überschreitet niemals 10% der Produktmasse. Ausserdem liegt Fulleren C_{60} bei diesem Verfahren als Gemisch mit höheren Fullerenverbindungen vor, was zur Isolierung in genügender Reinheit kostspielige Fraktionierungen erfordert.

In der US-A 5,304,366 ist ein Verfahren beschrieben, das eine gewisse Konzentrierung des Produktes zulässt, aber ein System zum Filtrieren des Gaskreislaufes bei hoher Temperatur benutzt, was in der Praxis schwierig durchzuführen ist.

In der EP-B1 0 682 561 ist ein allgemeines Produktionsverfahren für Kohlenstoffrusse mit Nanostruktur beschrieben, welches durch die Einwirkung eines gasförmigen Plasmas auf Kohlenstoff bei hohen Temperaturen definiert ist. In einer der so erhaltenen Produktserien kann man bei ausreichenden Behandlungstemperaturen Fullerene auf kontinuierliche technische Weise erhalten.

Die gemäss dem Verfahren der EP-B1 0 682 561 austretenden Reaktionsprodukte sind indessen sehr unrein und enthalten wiederum bestenfalls 10 % Fulleren C_{60} als Gemisch mit höheren Fullerenen neben nicht in Fullerene umgewandeltem Kohlenstoff.

- 5 Die Aufgabe der Erfindung bestand folglich darin, eine Vorrichtung und ein Verfahren zu entwickeln, das gestattet kontinuierlich Russe mit hohem Fullerenanteil herzustellen. Die Aufgabe konnte gelöst werden mit der erfindungsgemässen Vorrichtung gemäss Patentanspruch 1 und dem darauf aufbauenden Verfahren nach Patentanspruch 12.

Beschreibung der Figuren:

10

Fig. 1 zeigt eine Ausführungsform der erfindungsgemässen Vorrichtung, bestehend im wesentlichen aus Plasmareaktor (1) mit der ersten Reaktionskammer (A) und der zweiten Reaktionskammer (B), aus dem daran anschliessenden Warmabscheider (2) und dem daran anschliessenden Kaltabscheider (3).

- 15 Fig. 2 zeigt einen Ausschnitt aus dem Kopfteil des Plasmareaktors (1), umfassend im wesentlichen die erste Reaktionskammer (A).

Fig. 3 zeigt die Sicht von oben auf den Plasmareaktor (1), darstellend eine Ausführungsform der Erfindung mit drei im Winkel von 120° verteilten Elektroden (4), einer zentralen Zufuhreinrichtung (5) für das kohlenstoffhaltige Material und der hitzebeständigen und wärmeisolierenden Auskleidung (6).

20

Fig. 4 zeigt eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemässen Vorrichtung, die im wesentlichen aus denselben Bestandteilen wie Fig. 1 besteht, worin aber der Produktfluss im Plasmareaktor (1) entgegen der Schwerkraft verläuft.

- 25 Die erfindungsgemässe Vorrichtung besteht gemäss Patentanspruch 1 aus:

- a) einem Plasmareaktor (1), der aus einer ersten Reaktionskammer (A) besteht, in welcher zwei oder mehrere Elektroden (4) eingelassen sind; die erste Reaktionskammer (A) ferner eine Zufuhreinrichtung (5) für das Plasmagas und die kohlenstoffhaltigen Verbindungen enthält, welche das Plasmagas und die kohlenstoffhaltigen Verbindungen zentral in die Reaktionszone leitet; der Plasmareaktor (1) eine der ersten Reaktionskammer (A)

30

angrenzende, zweite Reaktionskammer (B) enthält, die über geeignete Einrichtungen zur Kühlung des aus der ersten Reaktionskammer (A) austretenden Reaktionsgemisches verfügt,

- 5 b) einer dem Plasmareaktor anschliessenden Warmabscheider (2) und
- c) einem mit dem Warmabscheider verbundenen Kaltabscheider (3).

10 Der Plasmareaktor (1) besteht zweckmässig aus einem zylinderförmigen Metallmantel der gegebenenfalls doppelwandig ausgelegt werden kann. In dieser Doppelwandung kann ein geeignetes Kühlmittel zirkulieren. Der Metallmantel kann ausserdem eine, in der Regel aus Graphit oder zusätzlich aus einer Keramikschicht bestehende, Isolation (6) vorgesehen sein. Die erste Reaktionskammer (A) ist für die Plasmareaktion bei sehr hohen Temperaturen vorbehalten.

- 15 Im Kopfteil der ersten Reaktionskammer (A) sind erfindungsgemäss zwei oder mehrere, bevorzugt drei, Elektroden (4) eingelassen. Die Elektroden sind zweckmässig winklig zur Achse so angeordnet, dass sie im oberen Teil der ersten Reaktionskammer (A) einen Schnittpunkt bilden und über Stopfbüchsen (7) individuell in der Richtung ihrer Achsen stufenlos verstellbar sind. Die Neigung zur Senkrechtachse liegt zweckmässig im Bereich von
- 20 15° bis 90°, jedoch in allen Fällen so, dass eine leichte Zündung des das Plasma erzeugenden Lichtbogens ermöglicht wird und eine maximale Stabilität des Plasmas garantiert ist. Von Vorteil sind die Elektroden (4) gleichmässig verteilt, entsprechend ergibt sich bei drei Elektroden ein Winkelabstand von 120°. Üblicherweise werden in der Fachwelt übliche Plasmaelektroden verwendet. Diese bestehen üblicherweise aus einem möglichst reinen
- 25 Graphit in der Form von zylindrischen Stäben von in der Regel einigen Zentimetern Durchmesser. Gegebenenfalls enthält der Graphit weitere Elemente, die einen stabilisierenden Effekt auf das Plasma haben.

Die Elektroden werden in der Regel mit Wechselspannung zwischen 50 und 500 Volt betrieben. Die zugeführte Energie bewegt sich üblicherweise im Bereich von 40 kW/h bis 150 kW/h. Eine geeignete Steuerung der Elektroden sorgt für eine gleichmässige und stabile Plasmazone. Die Elektroden werden ihrem Abbrand entsprechend automatisch nachjustiert.

- 5 Die Zufuhreinrichtung (5) dient als Speisungsorgan sowohl für die kohlenstoffhaltigen Verbindungen als auch für das Plasmagas. Es kann dabei auf in der Fachwelt übliche Vorrichtungen zurückgegriffen werden, die eine gleichmässige Zufuhr ermöglichen. Die Zufuhr erfolgt zweckmässig zentral in die durch die Elektroden gesteuerte Plasmazone. Die zweite Reaktionskammer (B) verfügt über geeignete Einrichtungen zur wirksamen und
- 10 gezielten Kühlung des aus der ersten Reaktionskammer (A) austretenden Reaktionsgemischs. In einer vorzugsweisen Ausführungsform kann dafür eine Zufuhreinrichtung (8) vorgesehen sein, die z. B. durch Zyklonwirkung eine geeignete Verteilung von z. B. Plasmagas oder gegebenenfalls einem anderen Kühlmittel erlaubt.

- 15 Erfindungsgemäss wird das aus der zweiten Reaktionskammer (B) austretende Reaktionsgemisch dem Warmabscheider (2) zugeführt. Der Warmabscheider (2) ist zweckmässig in Form eines isolierten oder isotherm beheizbaren Zyklons ausgestaltet, welcher im unteren Teil eine Schleuse (9) zur Abtrennung der nicht flüchtigen Bestandteile, eine Leitung (10) zur Rückführung der nicht flüchtigen Bestandteile
- 20 in den Plasmareaktor (1) sowie im oberen Teil eine Leitung (11) zur Überführung der flüchtigen Bestandteile in den Kaltabscheider (3) enthält. Die isotherme Beheizung des Zyklons kann durch übliche Massnahmen erreicht werden.

- Alternativ kann der Warmabscheider durch einen geeigneten hitzebeständigen Filter ersetzt
- 25 werden. Ein solcher Filter kann z. B. aus hitzebeständigen Materialien wie aus poröser Keramik, einer Metallfritte oder einem Graphitschaum bestehen. Entsprechend dem Warmabscheider können nicht näher dargestellte Einrichtungen, die eine Rückführung der abgetrennten festen Bestandteile ermöglichen, sowie Leitungen, die eine Überführung der gasförmigen Bestandteile in den Kaltabscheider (3) gestatten, vorgesehen sein.

Dem Warmabscheider (2) ist ein Kaltabscheider (3) angeschlossen, welcher zweckmässig in Form eines kühlbaren Zyklons ausgestaltet ist und, welcher im unteren Teil eine Schleuse (12) zur Abtrennung der fullerenhaltigen Russe und im oberen Teil eine Leitung (10) zur Rückführung des Plasmagases in den Plasmareaktor (1) enthält.

- 5 Die Kühlung dieses Zyklons kann auf übliche Art und Weise z. B. über einen mit Kühlflüssigkeit gespiesenen Kühlmantel erfolgen.

- 10 In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemässen Vorrichtung kann eine Leitung (13) für die Speisung der Kühleinrichtung der zweiten Reaktionskammer (B) aus der Leitung (10) abzweigt sein.

Auch kann eine Eintragungsvorrichtung (14) für das kohlenstoffhaltige Material vorliegen, die gestattet, das kohlenstoffhaltige Material über eine Schleuse (15) in die Leitung (10) einzuspeisen.

- 15 Gegenstand der Erfindung ist im weiteren ein Verfahren zur Herstellung von Russen mit hohem Anteil an den eingangs genannten Fullerenen aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen im Plasma mit Hilfe der vorstehend dargestellten erfindungsgemässen Vorrichtung. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Russen mit hohem Anteil an Fulleren C_{60} .

20

Zweckmässig wird die Temperatur des Plasmas so eingestellt, dass eine grösstmögliche Verflüchtigung des eingetragenen kohlenstoffhaltigen Materials erreicht wird. In der Regel beträgt die Temperatur im ersten Reaktionsraum (A) im Minimum 4000 °C.

- 25 Als Plasmagas wird zweckmässig ein Edelgas oder ein Gemisch von verschiedenen Edelgasen verwendet. Bevorzugt wird Helium, gegebenenfalls im Gemisch mit einem anderen Edelgas verwendet. Die verwendeten Edelgase sollten so rein wie möglich sein.

- 30 Als kohlenstoffhaltiges Material wird von Vorteil ein hochreiner Kohlenstoff verwendet, der möglichst frei ist von störenden und die Qualität der Fullerene negativ beeinflussenden Verunreinigungen.

Verunreinigungen wie z. B. Wasserstoff, Sauerstoff oder Schwefel verringern die Produktionsausbeute an Fullerenen und bilden unerwünschte Nebenprodukte. Andererseits verursacht jede gasförmige im Kreislauf des Herstellungszyklus vorhandene Verunreinigung eine Verminderung der Reinheit des Plasmagases und erfordert Zufuhr des Plasmagases in reiner Form, um die ursprüngliche Zusammensetzung aufrechtzuerhalten.

Allerdings ist es auch möglich, das Plasmagas direkt, im Kreislauf des Herstellungszyklus, einer Reinigung zu unterziehen.

Zweckmässig gelangen hochreine feingemahlene Kohlenstoffpulver vom Typ Acetylenruss, Graphitpulver, Russe, gemahlene pyrolytische Graphite oder hochkalcinierte Kokse oder Gemische der genannten Kohlenstoffe zum Einsatz. Um eine optimale Verdampfung im Plasma zu erzielen, sind die genannten Kohlenstoffpulver bevorzugt möglichst fein. Größere Kohlenstoffteilchen können unter Umständen unverdampft die Plasmazone passieren. In diesem Fall kann eine Vorrichtung gemäss Figur 4, worin die Kohlenstoffteilchen der Schwerkraft entgegengesetzt in die Plasmazone gelangen, Abhilfe schaffen.

Das kohlenstoffhaltige Material wird zweckmässig zusammen mit dem Plasmagas über die Zufuhreinrichtung (5) in den Plasmareaktor gespiesen.

Das Plasmagas enthält das kohlenstoffhaltige Material zweckmässig in einer Menge von $0,1 \text{ kg/m}^3$ bis 5 kg/m^3 .

Das in der ersten Reaktionskammer (A) gebildete Reaktionsgemisch wird wie oben bereits erwähnt in der zweiten Reaktionskammer (B) mit genügender Wirksamkeit gekühlt, um es für einen definierten Zeitraum von in der Regel Bruchteilen einer Sekunde bis zu einer Sekunde auf einer Temperatur von zweckmässig zwischen 1000°C und 2700°C zu halten. In dieser Phase rekombinieren sich die aus der ersten Reaktionskammer (A) austretenden gasförmigen Kohlenstoffmoleküle zu den eingangs genannten Fullerenen.

Die Kühlung erreicht man, wie oben dargestellt, mit geeigneten Kühleinrichtungen, bevorzugt durch gleichmässige Verteilung einer definierten Menge von kaltem Plasmagas in die zweite Reaktionskammer (B). Dieses kalte Plasmagas wird zweckmässig aus rezirkulierten Plasmagas gewonnen.

Am Austritt der zweiten Reaktionskammer (B) besteht das Gemisch in der Regel aus Plasmagas, gewünschtem Fulleren im gasförmigen Zustand, aus einem Teil des nicht umgewandelten Rohstoffes und aus nicht verdampfbaren Fullerenen.

- 5 Im Warmabscheider (2), der, wie oben dargestellt, als Zyklon ausgestaltet ist, werden durch die Zyklonwirkung die festen Anteile von den gasförmigen Anteilen getrennt. Das gewünschte Fulleren, das selbst flüchtig, ist kann folglich mit einem Wirkungsgrad von bis zu 90% von den übrigen nicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen getrennt werden.

- 10 Den Warmabscheider (2) hält man durch bekannte Mittel isotherm auf einer Temperatur von zweckmässig 600 °C bis 1000 °C, um jegliche Kondensation vom gewünschten Fulleren in irgendeinem ihrer Teile zu vermeiden.

Eine Schleuse (9) am Boden des Warmabscheider (2) ermöglicht es, den nicht in gewünschtes Fulleren umgewandelten Kohlenstoff z. B. mit Hilfe eines Gebläses in den geschlossenen Gaskreislauf kontinuierlich zurückzuführen.

- 15 Der obengenannte und aber nicht näher dargestellte Filter vermag dieselbe Funktion wie der vorstehend dargestellte Warmabscheider (2) zu erfüllen.

Dem Warmabscheider (2) folgt der Kaltabscheider (3). Dieser wird durch beliebige bekannte Mittel auf eine Temperatur, die zur Kondensation des gewünschten Fulleren ausreicht, zweckmässig auf eine Temperatur von Raumtemperatur bis 200 °C gekühlt.

- 20 Am Austritt des Kaltabscheiders (3) sammelt sich in der Regel ein pulverförmiges Material, das aus einem Russ mit einem Anteil an gewünschtem Fulleren von bis zu 40% enthält.

- Dank der Schleuse (12) kann der mit dem gewünschten Fulleren angereicherte Russ dem Verfahren entnommen und der weiteren Reinigung zugeführt werden. Die weitere Reinigung kann dabei nach bekannten Verfahren, z. B. durch Extraktion (Dresselhaus et al., Science of
25 Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, 1996, Chapter 5, 111 ff., insbesondere chapter 5.2 und chapter 5.3), erfolgen.

Das aus dem Kaltabscheider (3) austretende Plasmagas kann z. B. über ein Gebläse über die Leitung (10) in den Plasmareaktor (1) zurückgeführt werden.

- 30 Eine Abzweigung (13) von dieser Leitung (10) ermöglicht die Rückführung eines Teils des kalten Stroms in den zweiten Reaktionsraum (B) zwecks Kühlung des Reaktionsgemisches.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen den Gegenstand der Erfindung ohne diesen jedoch auf den Umfang der Beispiele zu beschränken.

Beispiele:**Beispiel 1**

- 5 Die Vorrichtung besteht aus einem zylindrischen Reaktor mit einem Innendurchmesser von 300 mm, einer Höhe von 150 cm und einem Doppelkühlmantel mit Wasserumlauf. Zwischen der Graphitauskleidung und der Innenwand der Druckkammer ist eine Isolierschicht aus Graphitschaum angeordnet. Drei Graphitelektroden mit einem Durchmesser von 20 mm sind mittels einer Gleitvorrichtung durch die Reaktorhaube hindurch mit Hilfe von in elektrisch
- 10 isolierten Hülisen eingesetzten Stopfbüchsen positioniert. Eine zentrale Leitung mit einem Durchmesser von 3 mm dient der Einführung der Graphitsuspension in das plasmagene Gas. Das Plasmagas ist reines im Kreislauf geführtes Helium. Die Elektroden werden mit Wechselspannung so versorgt, dass die zugeführte Leistung 100 kw/h beträgt.
- 15 Mit einem Dreiphasenregler der in Lichtbogenöfen verwendeten Art wird eine relative Konstanz der elektrischen Eigenschaften auf dem Plasmaniveau sichergestellt. In der Reaktionskammer A wird so eine Plasmatemperatur von ca. 5000 °C gehalten. Die Reaktionskammer B wird mit kaltem zurückgeführtem Gas versorgt, um dessen Temperatur auf einem Wert von ca. 1600 °C zu halten.
- 20 Der Rohstoff ist mikronisierter Graphit vom Typ TIMREX[®] KS 6 der Timcal AG, CH-Sins. Mit einer Gasmenge von 10 m³/h auf der Höhe des Reaktoreingangs und einem Stoffzusatz von 10 kg/h stellt sich nach einer Stunde Laufzeit ein permanenter Zustand ein. Im Warmabscheider (2), der auf einer Temperatur von 800 °C gehalten wird, wurden über die Schleuse (9) 8 kg/h nicht flüchtige Kohlenstoffverbindungen abgetrennt und zurückgeführt. Es wurde gefunden,
- 25 dass ca. 6% des eingeführten Kohlenstoffs unter diesen Bedingungen in gasförmiges Fulleren C₆₀ umgewandelt wurde. Mit einem Wirkungsgrad des Warmabscheiders von ca. 90% war das Fulleren C₆₀ zu einem kleinen Teil mit nicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen und Helium vermischt. Dieses Aerosol wurde dem Kaltabscheider (3), der auf einer Temperatur von 150 °C gehalten wurde, überführt.

Das sich am Boden des Kaltabscheiders (3) ansammelnde Produkt wurde bei stabilem Betrieb in einer Menge von 2 kg/h aus der Schleuse (12) ausgetragen und bestand aus 30% Fulleren C_{60} als Gemisch mit nicht umgesetzten Kohlenstoffen.

Das erhaltene Produkt kann in diesem Zustand verwendet werden, wurde aber gemäss

- 5 Dresselhaus et al., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, 1996, Chapter 5, 111 ff., insbesondere chapter 5.2 und chapter 5.3, durch Extraktion mit Toluol weiter gereinigt. Die beispielgemässe Produktion erlaubt die Herstellung von 0,6 kg/h reinem Fulleren C_{60} .

10

Beispiel 2

Das Verfahren gemäss Beispiel 1 wurde wiederholt, lediglich Helium wurde durch Argon ersetzt. Unter diesen Bedingungen konnte nach Reinigung reines Fulleren C_{60} mit einer

- 15 Stundenleistung von 0,4 kg erhalten werden.

Beispiel 3

- 20 Das Verfahren gemäss Beispiel 1 wurde wiederholt, lediglich der Warmabscheider (2) wurde durch einen Filter aus poröser Keramik ersetzt.

Der aus dem Filter austretende und in den Kaltabscheider (3) eintretende Gasstrom bestand nur noch aus mit gasförmigen Fullerenen C_{60} beladenem Helium. Der Wirkungsgrad des Filters betrug ca. 90%. Nach diesem Verfahren konnte nach Reinigung reines Fulleren C_{60} mit einer

- 25 Stundenleistung von 0,6 kg erhalten werden.

Beispiel 4

- 30 Das Verfahren gemäss Beispiel 1 wurde wiederholt, lediglich der mikronisierte Graphit wurde durch einen hochreinen Acetylenruss der Firma SN2A, F- Berre l'Etang, ersetzt. Nach diesem

Verfahren konnte nach Reinigung reines Fulleren C_{60} mit einer Stundenleistung von 0,8 kg erhalten werden.

5 Beispiel 5

Das Verfahren gemäss Beispiel 1 wurde wiederholt, lediglich der mikronisierte Graphit wurde durch einen hochreinen entgasten pyrolytischen Graphit des Typs ENSACO Super P der Firma MMM-Carbon, B-Brüssel, ersetzt. Nach diesem Verfahren konnte nach Reinigung reines

10 Fulleren C_{60} mit einer Stundenleistung von 0,7 kg erhalten werden.

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Russen mit hohem Fullerenanteil aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen im Plasma bestehend aus
 - 5 a) einem Plasmareaktor (1), der aus einer ersten Reaktionskammer (A) besteht, in welcher zwei oder mehrere Elektroden (4) eingelassen sind, die erste Reaktionskammer (A) ferner eine Zufuhreinrichtung (5) für das Plasmagas und die kohlenstoffhaltigen Verbindungen enthält, welche das Plasmagas und die kohlenstoffhaltigen Verbindungen zentral in die Reaktionszone leitet,der
 - 10 Plasmareaktor (1) eine der ersten Reaktionskammer (A) angrenzende zweite Reaktionskammer (B) enthält, die über geeignete Einrichtungen zur Kühlung des aus der ersten Reaktionskammer (A) austretenden Reaktionsgemisches verfügt,
 - b) einem dem Plasmareaktor (1) anschliessenden Warmabscheider (2) und
 - c) einem mit dem Warmabscheider (2) verbundenen Kaltabscheider (3).
- 15 2. Vorrichtung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Plasmareaktor (1) mit einer hitzebeständigen und wärmeisolierenden Auskleidung (6) versehen ist.
3. Vorrichtung nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Auskleidung (6)
20 aus Graphit besteht.
4. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder mehrere Elektroden (4) winklig zur Achse so angeordnet sind, dass sie im oberen Teil der ersten Reaktionskammer (A) einen Schnittpunkt bilden und über in die erste
25 Reaktionskammer eingelassenen Stopfbüchsen (7) individuell in der Richtung ihrer Achsen stufenlos verstellbar sind.
5. Vorrichtung nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass drei mit Dreiphasenwechselspannung betriebene Elektroden (4), die aus Graphit bestehen,
30 eingesetzt sind.

6. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Einrichtung zur Kühlung eine Zufuhreinrichtung (8) für Plasmagas vorgesehen ist.
- 5 7. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Warmabscheider (2) in Form eines isotherm beheizbaren Zyklons ausgestaltet ist, welcher im unteren Teil eine Schleuse (9) zur Abtrennung der nicht flüchtigen Bestandteile und eine Leitung (10) zur Rückführung der nicht flüchtigen Bestandteile in den Plasmareaktor (1) enthält, sowie im oberen Teil eine Leitung (11) zur Überführung der flüchtigen Bestandteile in den Kaltabscheider (3) enthält.
- 10 8. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Warmabscheider (2) in Form eines wärmebeständigen Filters ausgestaltet ist.
- 15 9. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Kaltabscheider (3) in Form eines kühlbaren Zyklons ausgestaltet ist, welcher im unteren Teil eine Schleuse (12) zur Abtrennung der Fulleren haltigen Russe und im oberen Teil eine Leitung (10) zur Rückführung des Plasmagases in den Plasmareaktor (1) enthält.
- 20 10. Vorrichtung nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Leitung (10), welche zur Rückführung des Plasmagases in den Plasmareaktor (1) vorgesehen ist, eine Leitung (13), welche als Zuführung des Plasmagases in die zweite Reaktionskammer (B) vorgesehen ist, abzweigt.
- 25 11. Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine Eintragungsvorrichtung (14) für das kohlenstoffhaltige Material vorliegt, die gestattet, das kohlenstoffhaltige Material über eine Schleuse (15) in die Leitung (10) einzuspeisen.
- 30 12. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Russen mit hohem Anteil an Fullerenen, dadurch gekennzeichnet, dass kohlenstoffhaltigen Verbindungen im Plasma in der Vorrichtung nach einem der Patentansprüche 1 bis 11 umgewandelt werden.

13. Verfahren nach Patentanspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass chemisch einheitliche stabile Fullerene hergestellt werden.
14. Verfahren nach Patentanspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass Fulleren C₆₀,
5 C₇₀ oder C₈₄ oder Gemische dieser Fullerene hergestellt werden.
15. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmatemperatur im ersten Reaktionsraum A im Minimum ca. 4000 °C beträgt.
- 10 16. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Plasmagas ein Edelgas oder ein Gemisch von verschiedenen Edelgasen verwendet wird.
17. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als
15 Plasmagas Helium verwendet wird.
18. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass als kohlenstoffhaltiges Material ein hochreiner Kohlenstoff vom Typ Acetylenruss, Graphitpulver, Russe, gemahlene pyrolytische Graphite oder hochkalcinierter Koks oder Gemische der genannten Kohlenstoffe verwendet werden.
- 20 19. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der zweiten Reaktionskammer (B) auf einer Temperatur von 1000 °C bis 2700 °C gehalten wird.
- 25 20. Verfahren nach Patentanspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der zweiten Reaktionskammer (B) durch Zufuhr von kühlem Plasmagas aus der Zufuhreinrichtung (8) reguliert wird.
- 30 21. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Warmabscheider (2) isotherm auf einer Temperatur von 600 °C bis 1000 °C gehalten wird.

22. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Kaltabscheider (3) bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 200 °C betrieben wird.

23. Verfahren nach einem der Patentansprüche 12 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass ein
5 Russ mit einem hohen Anteil an Fulleren C₆₀ hergestellt wird.

Fig. 1

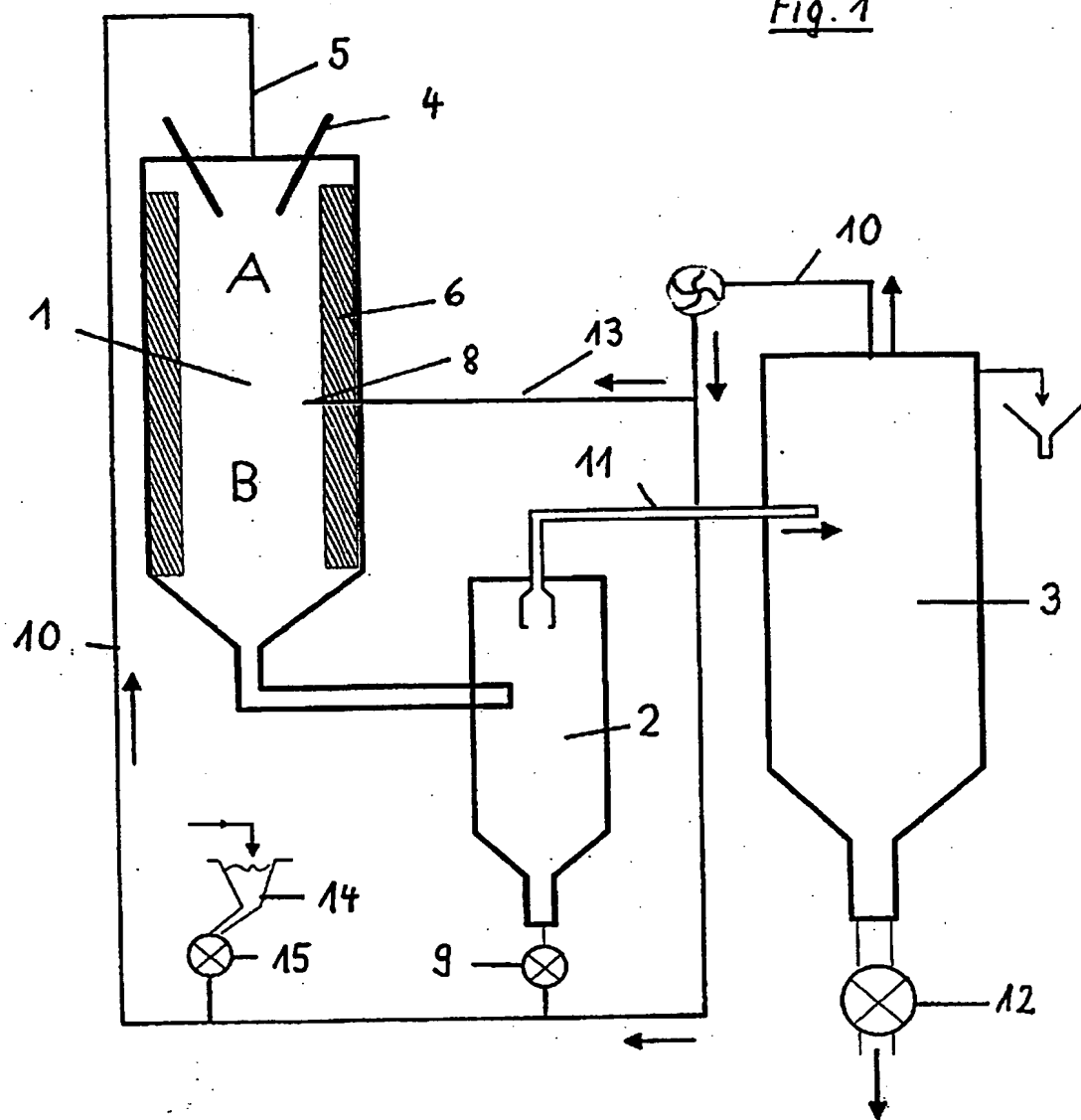


Fig. 2

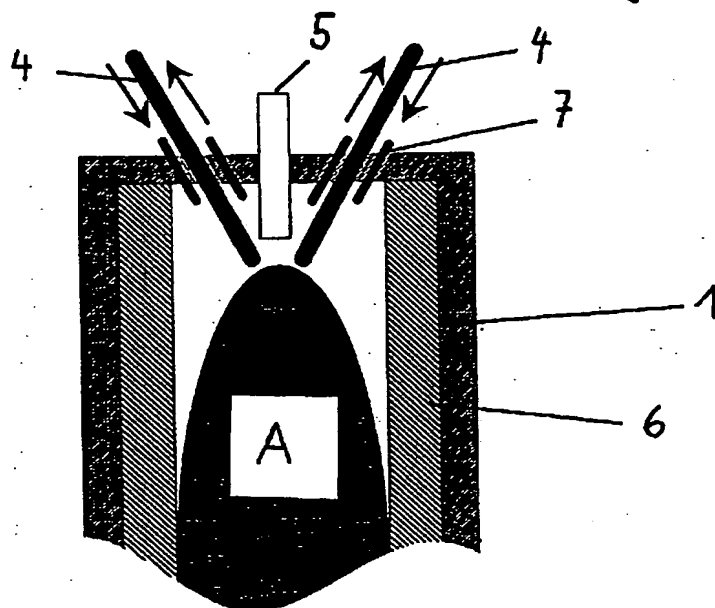


Fig. 3

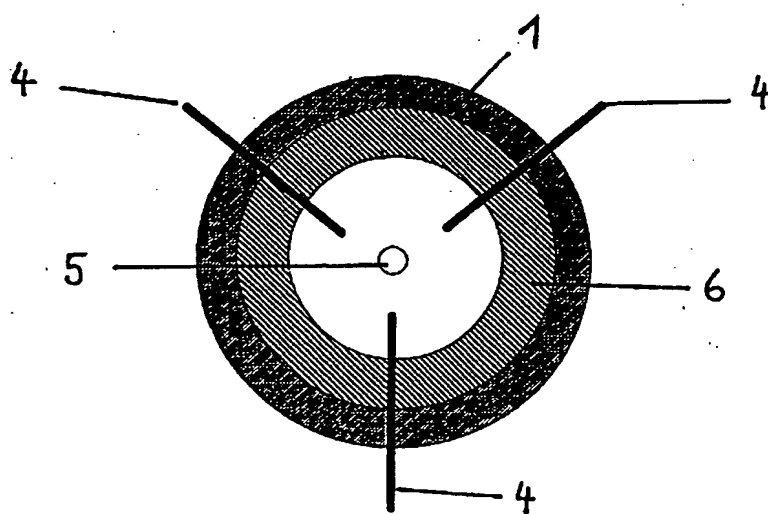
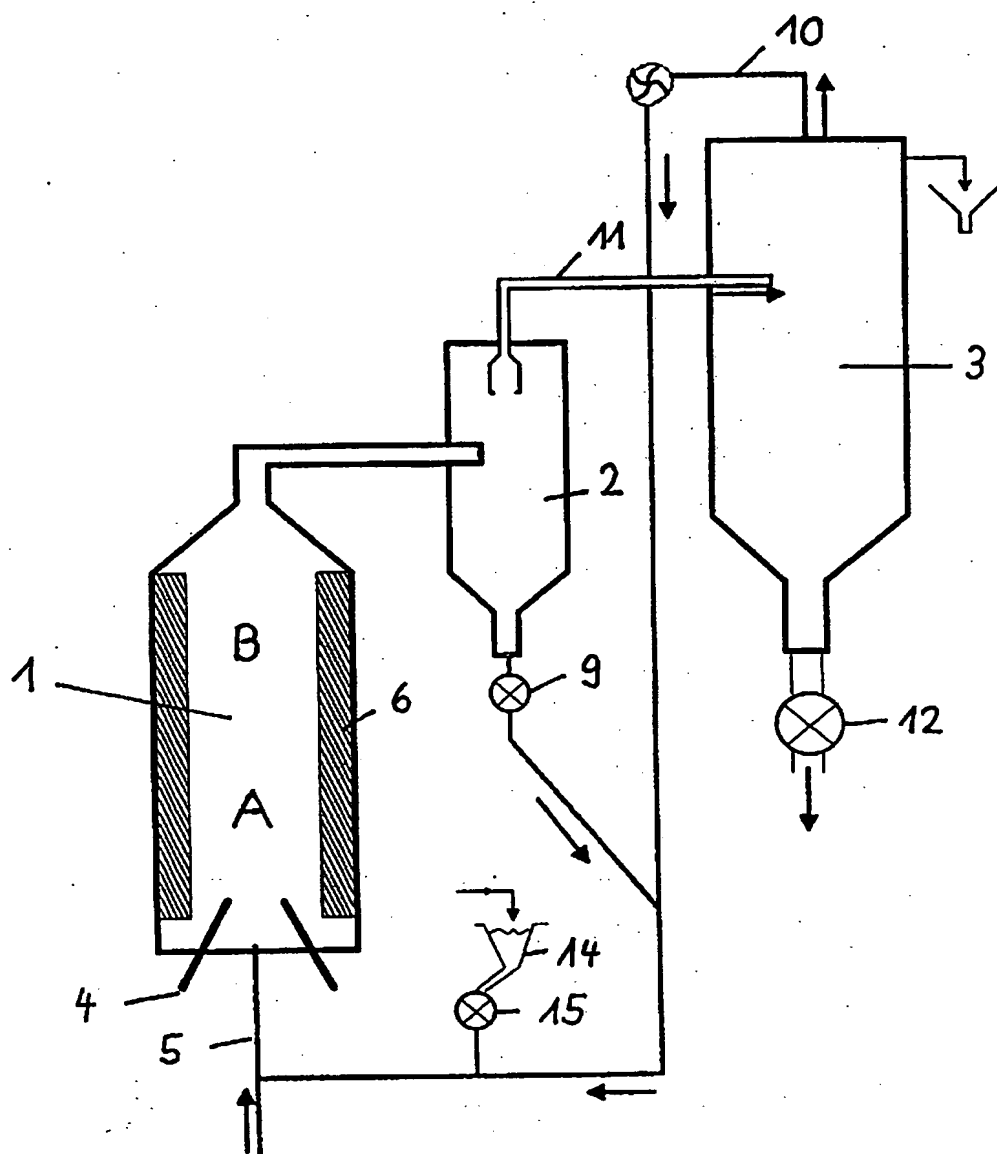


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 98/03399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01B31/02 B01J19/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 17908 A (ARMINES ; LONZA G & T AG (CH); SCHWOB YVAN (FR); FISCHER FRANCIS (C) 18 August 1994 see the whole document & EP 0 682 561 A cited in the application	1-5, 12-17, 23
A	WO 94 04461 A (MAT & ELECTROCHEM RES CORP) 3 March 1994 see claims 1-101 see page 2, line 26 - page 3, line 6 see claims 1, 2 see page 4, line 3 - page 5, line 23 --- -/--	1, 12-14, 16-18, 23

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October 1998

Date of mailing of the international search report

20/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/03399

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 527 035 A (MITSUBISHI CHEM IND) 10 February 1993 see examples 1-5 see figure 1 see claims 1,2,6-8,10	1,12-14, 16-18,23
A	DE 43 02 144 A (LIPPRANDT MICHAEL DIPL ING ;GLUECK RALF (DE); BEHRENS MANFRED (DE)) 28 July 1994 see the whole document	1
A	DE 42 43 566 A (HOECHST AG) 23 June 1994 see the whole document	1
A	WO 86 02024 A (UNIV MINNESOTA) 10 April 1986	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03399

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9417908 A	18-08-1994	FR 2701267 A AT 141184 T AU 6001994 A CA 2154482 A DE 59400498 D DK 682561 T EP 0682561 A ES 2091136 T JP 9505551 T NO 953066 A	12-08-1994 15-08-1996 29-08-1994 18-08-1994 19-09-1996 02-09-1996 22-11-1995 16-10-1996 03-06-1997 04-08-1995
WO 9404461 A	03-03-1994	AU 678393 B AU 5011393 A CA 2142307 A EP 0656870 A JP 8500079 T	29-05-1997 15-03-1994 03-03-1994 14-06-1995 09-01-1996
EP 0527035 A	10-02-1993	JP 5124807 A DE 69202419 D DE 69202419 T	21-05-1993 14-06-1995 05-10-1995
DE 4302144 A	28-07-1994	WO 9416993 A	04-08-1994
DE 4243566 A	23-06-1994	AT 153004 T AU 5697694 A DE 59306472 D DK 675853 T WO 9414704 A EP 0675853 A ES 2105612 T	15-05-1997 19-07-1994 19-06-1997 08-12-1997 07-07-1994 11-10-1995 16-10-1997
WO 8602024 A	10-04-1986	CA 1244526 A EP 0195052 A JP 62500290 T US 4818837 A US RE32908 E US 4725447 A	08-11-1988 24-09-1986 05-02-1987 04-04-1989 18-04-1989 16-02-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern also Aktenzeichen

PCT/EP 98/03399

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01B31/02 B01J19/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C01B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 17908 A (ARMINES ; LONZA G & T AG (CH); SCHWOB YVAN (FR); FISCHER FRANCIS (C) 18. August 1994 siehe das ganze Dokument & EP 0 682 561 A in der Anmeldung erwähnt	1-5, 12-17, 23
A	WO 94 04461 A (MAT & ELECTROCHEM RES CORP) 3. März 1994 siehe Ansprüche 1-101 siehe Seite 2, Zeile 26 - Seite 3, Zeile 6 siehe Ansprüche 1,2 siehe Seite 4, Zeile 3 - Seite 5, Zeile 23 --- -/-	1, 12-14, 16-18, 23

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Oktober 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/10/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03399

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 527 035 A (MITSUBISHI CHEM IND) 10. Februar 1993 siehe Beispiele 1-5 siehe Abbildung 1 siehe Ansprüche 1,2,6-8,10	1,12-14, 16-18,23
A	DE 43 02 144 A (LIPPRANDT MICHAEL DIPL ING ;GLUECK RALF (DE); BEHRENS MANFRED (DE)) 28. Juli 1994 siehe das ganze Dokument	1
A	DE 42 43 566 A (HOECHST AG) 23. Juni 1994 siehe das ganze Dokument	1
A	WO 86 02024 A (UNIV MINNESOTA) 10. April 1986	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen... die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 98/03399

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9417908 A	18-08-1994	FR 2701267 A	12-08-1994
		AT 141184 T	15-08-1996
		AU 6001994 A	29-08-1994
		CA 2154482 A	18-08-1994
		DE 59400498 D	19-09-1996
		DK 682561 T	02-09-1996
		EP 0682561 A	22-11-1995
		ES 2091136 T	16-10-1996
		JP 9505551 T	03-06-1997
		NO 953066 A	04-08-1995
WO 9404461 A	03-03-1994	AU 678393 B	29-05-1997
		AU 5011393 A	15-03-1994
		CA 2142307 A	03-03-1994
		EP 0656870 A	14-06-1995
		JP 8500079 T	09-01-1996
EP 0527035 A	10-02-1993	JP 5124807 A	21-05-1993
		DE 69202419 D	14-06-1995
		DE 69202419 T	05-10-1995
DE 4302144 A	28-07-1994	WO 9416993 A	04-08-1994
DE 4243566 A	23-06-1994	AT 153004 T	15-05-1997
		AU 5697694 A	19-07-1994
		DE 59306472 D	19-06-1997
		DK 675853 T	08-12-1997
		WO 9414704 A	07-07-1994
		EP 0675853 A	11-10-1995
		ES 2105612 T	16-10-1997
WO 8602024 A	10-04-1986	CA 1244526 A	08-11-1988
		EP 0195052 A	24-09-1986
		JP 62500290 T	05-02-1987
		US 4818837 A	04-04-1989
		US RE32908 E	18-04-1989
		US 4725447 A	16-02-1988